

T S4/5/1

4/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002542581

WPI Acc No: 1980-60606C/198035

copper phthalocyanine dye solns. - with low electrolyte content, for dyeing paper

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: GROLL M; MULLER F

Number of Countries: 008 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2904928	A	19800821			198035	B
EP 14407	A	19800820			198035	
JP 55106262	A	19800814			198039	
US 4282000	A	19810804			198134	
EP 14407	B	19811028			198145	
DE 3060054	G	19820107			198202	
CA 1142709	A	19830315			198315	

Priority Applications (No Type Date): DE 2904928 A 19790209

Cited Patents: DE 1569727; DE 2719719; FR 2316297; FR 838418

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 14407 A G

Designated States (Regional): CH DE FR GB SE

EP 14407 B G

Designated States (Regional): CH DE FR GB SE

Abstract (Basic): DE 2904928 A

Solns. of copper phthalocyanine sulphonic acid salts, of formula Cu-Pc(-SO₃-M+)m(-SO₂NH₂)q (I) (in which Cu-Pc is a copper phthalocyanine gp.; m is 1.8-3.0; q is 1.0-2.0; m+q is 2.8-4.0; M+ is a mixt. of an alkali or NH₄⁺ ion and an ion of formula (R₁R₂R₃NH)⁺m-n; n is 0.2-2.0; R₁ and R₂ are H, 1-4C alkyl or as R₃; R₃ is -(CH₂CH₂O)_pH; p is 1-6) in water, which may contain up to 10 wt.% organic solvent. Pref. R₁ R₂ and R₃ are -CH₂CH₂OCH₂CH₂OH.

(I) are used in mass- or surface dyeing of paper in blue-green to turquoise shades. They are simple to produce and very low in electrolyte content, giving conc. stable solns.

Title Terms: COPPER; PHTHALOCYANINE; DYE; SOLUTION; LOW; ELECTROLYTIC; CONTENT; DYE; PAPER

Derwent Class: E23; F09

International Patent Class (Additional): C09B-047/08; C09B-047/26; C09B-067/26; C09B-069/04; D21H-003/80

File Segment: CPI

?

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

O 014 407
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80100425.0

(51) Int. Cl.³: C 09 B 67/26

(22) Anmeldetag: 28.01.80

C 09 B 47/26, D 21 H 3/80
C 09 B 69/04

(30) Priorität: 09.02.79 DE 2904928

(71) Anmelder: BAYER AG
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.08.80 Patentblatt 80/17

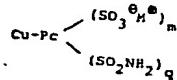
(72) Erfinder: Groll, Manfred, Dr.
Haferkamp 6
D-5000 Köln 80(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB SE

(72) Erfinder: Müller, Friedhelm, Dr.
Zum Hahnenberg 62
D-5068 Odenthal(DE)

(54) Farbstofflösungen sowie deren Herstellung und Verwendung zum Färben von Papier.

(57) Wäßrige Lösungen von Kupferphthalocyaninsulfonsäuresalzen der Formel



in der

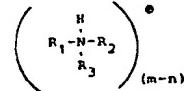
Cu-Pc einen Kupferphthalocyanin-Rest,

m eine Zahl von 1,8 bis 3,0,

q eine Zahl von 1,0 bis 2,0,

mit der Maßgabe, daß die Summen m + q eine Zahl von 2,8 bis 4,0 ist und

M[⊕] eine Mischung aus An[⊕] und einem Ammoniumion der Formel



wobei

A[⊕] für ein Alkali- oder NH₄-Ion und
n für eine Zahl von 0,8 bis 2,0 stehen,
m die oben angegebene Bedeutung hat und
Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder einen Rest
-(CH₂-CH₂-O)_pH und
R₃ den Rest -(CH₂-CH₂-O)_pH bezeichnen, wobei
p 1,2,3,4,5 oder 6 ist,

Verfahren zur Herstellung dieser Lösungen sowie ihre Verwendung zum Färben von Papier.

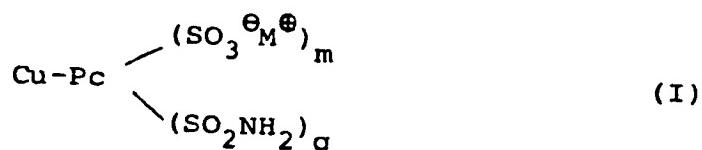
EP 0 014 407 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
 Zentralbereich
 Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
 PG/Th

Farbstofflösungen sowie deren Herstellung und Verwendung
 zum Färben von Papier

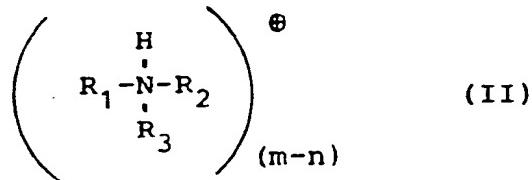
Die Erfindung betrifft Lösungen von Kupferphthalocyanin-sulfonsäuresalzen der Formel



in der

- 5 Cu-Pc einen Kupferphthalocyanin-Rest,
 m eine Zahl von 1,8 bis 3,0,
- q eine Zahl von 1,0 bis 2,0,
 mit der Maßgabe, daß die Summe m + q eine Zahl von 2,8
 bis 4,0 ist und
- 10 M^{\oplus} eine Mischung aus A_n^{\oplus} und einem Ammoniumion der
 Formel

Le A 19 456 - Ausland



wobei

- A^{\oplus} für ein Alkali- oder NH_4^+ -Ion und
- n für eine Zahl von 0,8 bis 2,0 stehen,
- 5 m die oben angegebene Bedeutung hat und
- R_1, R_2 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder einen Rest
 $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_p\text{-H}$ und
- R_3 den Rest $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_p\text{-H}$ bezeichnen, wobei
 p 1,2,3,4,5 oder 6 ist, in Wasser, das bis zu
 10 % seines Gewichts an organischen Lösungs-
 mitteln enthalten kann, Verfahren zur Herstellung
 dieser Lösungen und deren Verwendung zum Färben
 von Papier.

Von besonderem Interesse sind Lösungen von Kupfer-
 15 phthalocyaninsäuresalzen der beschriebenen Art, bei denen

- R_1, R_2 und R_3 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$,
- $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, R_2 und $\text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_5$ und
- $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, R_2 und $\text{R}_3 = \text{CH}_3$

bezeichnen.

- 20 Es ist bekannt, daß zum Färben von Papier mehr und mehr fertige Farbstofflösungen eingesetzt werden, da diese bei der Papierfärbung gegenüber Pulverfarbstoffen erhebliche technische Vorteile mit sich bringen. An die Farbstofflösungen werden jedoch hinsichtlich der Farbstoffkonzentration, der Lagerstabilität und der Eignung für den Einsatz bei der Herstellung gefärbter Papiere hohe Anforde-
 25 Le A 19 456

rungen gestellt, beispielsweise soll der Elektrolytgehalt der Lösungen möglichst niedrig sein. Diese Forderungen sind oft nicht oder nur unter erheblichen Aufwendungen zu erfüllen. Das gilt in besonderem Maße

5 für blaugrüne bis türkisfarbene Nuancen, die im allgemeinen mit Kupferphthalocyaninsulfonsäuren erzielt werden.

Die erfindungsgemäßen Farbstofflösungen erfüllen die gestellten Forderungen besonders gut. Sie sind darüber hinaus technisch einfach herzustellen und weisen einen besonders geringen Elektrolytgehalt auf.

Zur Herstellung wird Kupferphthalocyanin in üblicher Weise mit Chlorsulfonsäure und gegebenenfalls Thionylchlorid behandelt bis 2,8 bis 4,0 Sulfo-Gruppen, in

15 das Phthalocyanin-Molekül eingeführt sind, von denen 0,7 bis 1,5 als Sulfonsäure-Gruppen, die restlichen als Sulfonsäurechlorid-Gruppen vorliegen sollen.

Die Sulfierungsschmelze wird auf Eis ausgetragen und die ausgefallene Kupferphthalocyaninsulfochloridsulfonsäure

20 abgesaugt und mit 0,5 Liter eiskalter Salzsäure gewaschen. Die Kupferphthalocyaninsulfochloridsulfonsäure-Paste wird in Eiswasser angeschlagen und mit Ammoniak und einem Amin der Formel



worin

R_1 , R_2 und R_3 die vorstehend genannte Bedeutung haben,
gegebenenfalls unter Zusatz von Alkalihydroxyd als
säurebindenden Mittel, in der gewünschten Konzentration
zur erfundungsgemäßen Lösung umgesetzt.

5

Die erfundungsgemäßen Lösungen eignen sich hervorragend
zum Färben von Papier sowohl in der Masse als auch auf
der Oberfläche nach den hierfür üblichen Färbeverfahren.

Unter Verwendung der neuen Farbstofflösungen erhaltene

10 Papierfärbungen zeigen im schwach sauren Medium nur einen
geringen Farbumschlag nach grün.

Le A 19 456

Beispiel 1

In 435 g Chlorsulfonsäure werden 57,5 g Kupferphthalocyanin gelöst und etwa 5 Stunden bei 125°C gerührt bis etwa 5 3,4 Sulfonsäuregruppen in das Phthalocyanin-Molekül einge-führt sind. Man kühlt die Schmelze auf 25°C ab und trägt sie auf Eis aus, wobei die Temperatur der entstehenden Suspension +3°C nicht überschreiten soll. Die ausgefallene Kuperphthalocyaninsulfochloridsulfonsäure wird abgesaugt und mit etwa 2000 ml 0,3 %iger eiskalter Salzsäure ge-waschen.

10 Die Paste der Kupferphthalocyaninsulfochloridsulfon-säure wird in 100 ml Eiswasser angeschlagen und mit einer Mischung von 70 ml 5n-Ammoniak, 50 ml 2n-Natron-lauge und 60 g Tris-/2-(2-hydroxy-ethoxy)-ethyl]-amin 15 versetzt. Nun steigert man die Temperatur der Suspension langsam auf 25°C, röhrt einige Stunden bei dieser Tem-pe-ratur, erhitzt zur Beendigung der Reaktion kurz auf 70-80°C. Nach dem Abkühlen neutralisiert man gegebenen-falls mit etwas Tris-/2-(2-hydroxy-ethoxy)-ethyl]-amin 20 und klärt, wenn nötig unter Zusatz von etwas Klärhilfe.

Man erhält eine konzentrierte Farbstofflösung des sulfierten Kupferphthalocyanins, die insbesondere für die Färbung von Papier geeignet ist.

25 Man erhält ähnlich konzentrierte Farbstofflösungen, wenn man das in Absatz 2 genannte Tris-/2-(2-hydroxy-ethoxy)-ethyl]-amin durch äquivalente Mengen von 2-(2-Dimethyl-

amino-ethoxy)-ethanol, 2-(2-Diethylaminoethoxy)-ethanol,
Dimethylamino-ethanol, Diethylamino-ethanol, Bis-(2-hydroxyethyl)-methylamin, Tris-(2-hydroxyethyl)-amin oder Tris-(2-hydroxypropyl)-amin ersetzt.

5 Beispiel 2

Zu 200 g eines 2,5 %igen Papierbreies, bestehend aus 50 % gebleichten Kiefernsulfit und 50 % gebleichtem Birkensulfit mit einem Malgrad von SR 35° werden 10 g einer 0,5 %igen Lösung der Farbstoff-Flüssigeinstellung gemäß Beispiel 1, Absatz 2 unter Rühren zugegeben. Anschließend wird mit 10 g einer 1 %igen Harzleim-Lösung und 20 g einer 1 %igen Aluminiumsulfat-Lösung geleimt und mit 500 g Wasser verdünnt. Nach 15-minütigem Rühren wird der gefärbte Papierbrei auf einen Blattbildner mit Filterpapierunterlage gegossen und abgesaugt. Das Papierblatt wird zwischen zwei Filterpapierblättern und gleich großen Filzen in einer Presse abgegautscht und danach auf einem Heißzyylinder bei 100°C ca. 5 Minuten getrocknet. Man erhält ein brillant türkis gefärbtes Papier.

20 Beispiel 3

In einer Leimpressenlösung bestehend aus 50 g kationischer Stärke und 20 g Leimungsmittel (ABS-Polymer) verröhrt man 10 g der nach Beispiel 1, Absatz 2 erhaltenen Farbstoff-Flüssigeinstellung und färbt die Rohpapiere oder schwach geleimten Papiere bei einer Durchgangsgeschwindig-

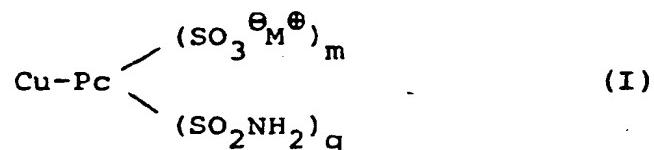
0014407

keit von ca. 5 bis 7 m/min bei 20°C und einem Andruck von ca. 25 %. Man erhält gleichmäßig brillant türkis gefärbte Papiere.

Le A 19 456

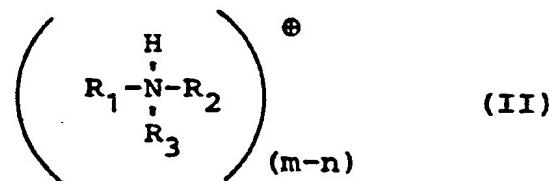
Patentansprüche

1. Wässrige Lösungen von Kupferphthalocyaninsulfonsäure-
salzen der Formel



5 in der

Cu-Pc einen Kupferphthalocyanin-Rest,
m eine Zahl von 1,8 bis 3,0,
q eine Zahl von 1,0 bis 2,0,
mit der Maßgabe, daß die Summe m + q eine Zahl von 2,8
10 bis 4,0 ist und
 M^{\oplus} eine Mischung aus A_n^{\oplus} und einem Ammoniumion der
Formel



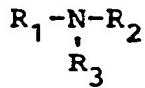
wobei

15 A^{\oplus} für ein Alkali- oder NH_4^+ -Ion und
n für eine Zahl von 0,8 bis 2,0 stehen,
m die oben angegebene Bedeutung hat und

Le A 19 456

R_1, R_2 Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder einen Rest
 $-(CH_2-CH_2-O)_p-H$ und
 R_3 den Rest $-(CH_2-CH_2-O)_p-H$ bezeichnen, wobei
 p 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 ist.

- 5 2. Wässrige Lösungen gemäß Anspruch 1, wobei R_1 , R_2
und R_3 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$ bezeichnen.
3. Wässrige Lösungen gemäß Anspruch 1, wobei R_1 $-CH_2-CH_2-OH$
sowie R_2 und R_3 $-C_2H_5$ bezeichnen.
4. Wässrige Lösungen gemäß Anspruch 1, wobei R_1 $-CH_2-CH_2-OH$
10 sowie R_2 und R_3 $-CH_3$ bezeichnen.
5. Verfahren zur Herstellung von Lösungen gemäß An-
spruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Kupfer-
phthalocyaninsulfochloridsulfonsäuren mit 2,8 bis
15 4,0 Sulfogruppen, wovon 0,7 bis 1,5 Gruppen in Form
von Sulfonsäuregruppen vorliegen, gegebenenfalls
unter Zusatz von Alkalihydroxid als säurebindendem
Mittel, mit Ammoniak und einem Amin der Formel



worin

- 20 R_1 , R_2 und R_3 die in Anspruch 1 angegebene Be-
deutung haben,
zur Reaktion bringt.

Le A 19 456

6. Verfahren zum Färben von Papier, dadurch gekennzeichnet, daß man Farbstofflösungen gemäß Anspruch 1 verwendet.

Le A 19 456



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0014407

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 0425

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p><u>DE - B - 2 719 719</u> (BAYER)</p> <p>* Patentansprüche 1-3; Beispiele *</p> <p>--</p> <p><u>DE - A - 1 569 727</u> (BAYER)</p> <p>* Seite 1, Zeilen 1-9 *</p> <p>--</p> <p><u>FR - A - 838 418</u> (I.G. FARBEN)</p> <p>* Seite 1, Zeilen 51-59; Beispiel 13 *</p> <p>--</p> <p><u>FR - A - 2 316 297</u> (CIBA-GEIGY)</p> <p>-----</p>	<p>1-6</p> <p>1</p> <p>1</p>	<p>C 09 B 67/26 47/26</p> <p>D 21 H 3/80</p> <p>C 09 E 69/04</p> <p>C 09 E 47/26 47/24 47/08 47/04 69/04 67/26 67/24</p>
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.³)
			<p>C 09 E 47/26 47/24 47/08 47/04 69/04 67/26 67/24</p>
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			<p>X: von besonderer Bedeutung</p> <p>A: technologischer Hintergrund</p> <p>O: nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P: Zwischenliteratur</p> <p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: kollidierende Anmeldung</p> <p>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
<p>b Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 05-03-1980	Prüfer	DAUKSCI